

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭60-89744

⑫ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)5月20日

G 01 N 27/46
27/30

B-7363-2G
F-7363-2G

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 液体中のイオンを選択的に測定する装置

⑮ 特 願 昭59-175288

⑯ 出 願 昭59(1984)8月24日

優先権主張 ⑰ 1983年8月24日 ⑱ オランダ(NL) ⑲ 8302963

⑳ 1984年8月16日 ㉑ 米国(US) ㉒ 641911

⑳ 発 明 者 ヘンドリクス コルネ オランダ国、9312 P Z ニエタツプ、ヨハンネス ベル
リス ギールト リグ メールストラート 15
テンベルグ

㉑ 発 明 者 アルベルタス ベルト オランダ国、9301 X S ローデン、ニーヤンロード 3
9、

㉒ 出 願 人 コーデイス ヨーロツ オランダ国、9301 L J ローデン、オオステインデ 8
バ エヌ、ペー、

㉓ 代 理 人 弁理士 香取 孝雄

明 細 書

1. 発明の名称

液体中のイオンを選択的に測定する装置

2. 特許請求の範囲

1. イオン感知型電界効果トランジスタの形態の化学感知型イオンセンサ、参照電極及び増幅器を含む測定回路を有する液体中のイオンを選択的に測定する装置において、該測定回路は、低インピーダンス接点を介し該液体に接続された少なくとも1つの電極を含む保護装置に接続されており、該少なくとも1つの電極は、高電圧に対し低インピーダンスを示し低電圧に対し高抵抗を示す保護要素によって、該イオン感知型電界効果トランジスタに接続されていることを特徴とする液体中のイオンを選択的に測定する装置。

2. 特許請求の範囲第1項記載の測定装置において、該保護装置は第1電極を有し、該第1電極は、測定装置を検査すべき液中に浸漬させた時にこの液と低インピーダンス接触され、前

記保護装置は更に、前記イオン感知型電界効果トランジスタのゲートに可及的に近く配置された第2電極を有し、該第1及び第2電極は、対応する保護素子を介し該イオン感知型電界効果トランジスタの低インピーダンス接点に各々接続されたことを特徴とする測定装置。

3. 特許請求の範囲第2項記載の測定装置において、第1電極は、導電材料からできており、測定装置を前記液中に浸漬させた時に検査すべき液との低インピーダンス接触を形成するに足る表面積を備えたことを特徴とする測定装置。

4. 特許請求の範囲第2項記載の測定装置において、第1電極は該測定回路に、ダイオード及び(又は)イオン感知型電界効果トランジスタの動作域外において導通するMOS型電界効果トランジスタによって、コンデンサ及び(又は)機械的スイッチによってイオン感知型電界効果トランジスタのバルクに低インピーダンス接続された接点に接続されたことを特徴とする測

定装置。

5. 特許請求の範囲第2項記載の測定装置において、前記第2電極は、イオン感知型電界効果トランジスタのゲート域の回りに適用された金属製リングの形態を有し、ダイオード及び（又は）イオン感知型電界効果トランジスタの動作域外において導通するMOS型電界効果トランジスタによって該測定回路に接続されたことを特徴とする測定装置。

6. 特許請求の範囲第5項記載の測定装置において、前記第2電極は、逆直列即ち互に逆極性に接続された2個のダイオードによって該測定回路に接続されたことを特徴とする測定装置。

7. 特許請求の範囲第5項又は第6項記載の測定装置において、1個以上のダイオード又はMOS型電界効果トランジスタをイオン感知型電界効果トランジスタチップ上に配設したことを特徴とする測定装置。

8. 特許請求の範囲第4項記載の測定装置において、前記コンデンサはキャパシタンスを約

100nF以上としたことを特徴とする測定装置。

9. 特許請求の範囲第4項記載の測定装置において、前記コンデンサは前記増幅器に含まれることを特徴とする測定装置。

10. 特許請求の範囲第4項記載の測定装置において、前記機械的スイッチは、操作源により操作時間中付勢されるリレースイッチとして形成されていることを特徴とする測定装置。

11. 特許請求の範囲第4項記載の測定装置において、該第1電極は該コンデンサに接続され、該第2電極は、ダイオード及び（又は）MOS型電界効果トランジスタに接続されたことを特徴とする測定装置。

12. イオン感知型電界効果トランジスタのゲート領域の可及的に近くにこれから隔てられた電極をチップ上に形成したことを特徴とするイオン感知型電界効果トランジスタチップ。

13. 特許請求の範囲第12項記載のイオン感知型電界効果トランジスタチップにおいて、該電極は、イオン感知型電界効果トランジスタの

ゲート領域の回りに適用された金属リングの形態をとることを特徴とするイオン感知型電界効果トランジスタチップ。

14. 特許請求の範囲第12項記載のイオン感知型電界効果トランジスタチップにおいて、前記電極は、チップ上に配されたダイオード及び（又は）MOS型電界効果トランジスタに接続され、イオン感知型電界効果トランジスタの動作領域外において導通可能となっていることを特徴とするイオン感知型電界効果トランジスタチップ。

15. 特許請求の範囲第14項記載のイオン感知型電界効果トランジスタチップにおいて、前記電極は、逆直列に、即ち互に極性が逆になるように接続された2個のダイオードによってイオン感知型電界効果トランジスタに接続されていることを特徴とするイオン感知型電界効果トランジスタチップ。

3. 発明の詳細な説明

発明の背景

発明の分野

本発明は、液体中のイオンを選択的に測定する測定装置に、より詳細には、該測定装置のイオンセンサを保護するための保護装置に関する。測定装置は、イオン感知型電界効果トランジスタ（IS FET ないしはイオン感知型 FET）の形態の、化学的に選択性のイオンセンサ、参照電極及び増幅器を含む測定回路を備えている。

従来技術の説明

イオン感知型電界効果トランジスタ（IS FET）を使用した液体中のイオンを測定する装置は、従来から知られている（例えば米国特許第4020830号参照）。この測定装置は、液中のイオン活性を選択的に測定するために液中に浸漬されたイオン感知型電界効果トランジスタ及び測定回路を備えている。いろいろのイオン活性例えば pH、pK、pNa を測定するために、いろいろのイオン感知型電界効果トランジスタが使用される。

この測定装置において、イオン感知型電界効

果トランジスタを使用することは、特に医学及び生物医学の分野においてイオンを測定するうえで有用なことがわかっているが、この有用さは実際には制限される。この点について、イオン感知型電界効果トランジスタのゲート絶縁部の表面とその下方の主要部（バルク部分）との間に生ずる電圧は、ゲート絶縁部に電界を発生させ、この電界は、イオン感知型電界効果トランジスタの動作に影響する。

外部からの影響によって発生する電界が最大値を超過した場合、ゲート絶縁域に誘電降伏を生じ、イオン感知型電界効果トランジスタが破壊される。ゲート絶縁部が多層系（例えば $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 又は $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ の組合せ）から成る場合には、異常に強い電界によって、別の効果、即ちイオン感知型電界効果トランジスタの閾値の偏移を生ずる。この偏移は恒久的であるか、又は短時間後に単に修正される。この場合測定装置は、校正が不正確になるため、恒久的又は一時的に不調になる。

されるイオン感知性の材料層を備えている。しかしこの保護装置によれば、イオン活性の急速な変化のみをモニタする場合にしかセンサを適用できないことがわかっている。

金属酸化物半導体電界効果トランジスタ（MOS型FET）を含む、MOS型FET用保護回路もこれまでに提案されている（例えば米国特許第4086642号参照）。

電子回路保護用のシリコンPN接合サージ電流抑止装置も提案されている（英国特許第2060255号参照）。しかしイオン感知型FETは、MOS型FETとは異なって、保護素子を接続し得る金属ゲート電極を備えていない。

発明の概要

本発明による測定装置は、外部的な影響又は効果又はイオン感知型FETを含む測定回路に対するその影響を実質的に完全に消去し得るように接続され構成された保護装置を有し、この保護装置は、普通の作動条件の下では、イオン感知型FETのふるまいに対して有害な効果をもた

そのため、前記電界の成立を阻止し、またその電界によって測定装置の校正が乱れることを防止するために、なんらかの形の保護構造又は保護回路を設けることが望ましい。なお電界は、電気外科装置、心臓デフibrレーション装置、誘導素子のオンオフによる電磁作用、並びに、イオン感知型電界効果トランジスタセンサの製造中又は測定装置の使用中に生ずる静電圧に基づく外部的な影響ないしは効果によって生ずる。

従って、高電圧による損傷からイオン感知型電界効果トランジスタセンサを保護するための処置を取ることが従来から提案されている（例えば1982年6月、米国ユタ大学、ローズマリー・スミスの論文“Ion Sensitive F.E.T. with Polysilicon Gates”参照）。この論文は、イオン感知型電界効果トランジスタのソース電極にツェナーダイオード又はMOS型電界効果トランジスタを介し接続された導電性ポリシリコン層をゲート絶縁部に適用することを教示している。ポリシリコン層は、検査すべき液と接触

ない。

本発明により、イオン感知型電界効果トランジスタの形態の化学感知型イオンセンサ、参照電極及び増幅器を含む測定回路を有する液体中のイオンを選択的に測定する測定装置において、該測定回路が、低インピーダンス接点を介し該液に接続された少くとも1つの電極を含む保護装置に接続されており、該少くとも1つの電極は、高電圧に対し低インピーダンスを示し低電圧に対し高抵抗を示す保護要素によって、該イオン感知型電界効果トランジスタに接続されていることを特徴とする測定装置が提供される。

また、本発明により、イオン感知型電界効果トランジスタのゲート領域の可及的に近くにこれから隔てられた電極を形成したことを特徴とするイオン感知型電界効果トランジスタチップも提供される。

好ましい実施例の説明

次に図面を参照して説明すると、第1図において、測定回路10は、本発明の教示に従って

形成された測定装置14(第1図、第2図、第3図)のための保護装置12を備えている。

測定回路10は、イオン感知型電界効果トランジスタセンサ即ちイオン感知型FETセンサ16を有し、センサ16のドレーン18は、増幅器22の1つの入力部20に接続されており、ソース24は増幅器22の別の入力部26に接続されている。増幅器22の出力部28からは、液30(例えば血液)中のイオン濃度を表わす出力信号が送出される。

測定回路10は更に、参照電極32を有し、この参照電極は、液30に参照電圧を印加してゲート領域34を増幅器22に電気的に接続し、MOS型電界効果トランジスタを使用する場合と同様に、センサ16のドレーン・ソース電流 I_{DS} を制御可能とする。センサ16の受ける電圧は、センサ16が特定の感知する液30中のイオンの活性に依存する部分と、外部から印加される電圧 V_{gs} とから成っている。イオン濃度の変化はドレーン・ソース電流を変化させる。

在すべき液30に浸漬させた時に液30との低インピーダンスの接触を与えるに足る表面積を有し血液との適合性の良い導電性の材料からできているべきである。

第1電極42は、例えば電気外科装置を使用した場合に生ずる高い交流電圧からセンサ16を保護するために用いられる。このために第1電極42はダイオード50、2個の逆極性の直列ダイオード即ちバックリングダイオード51、52及び(又は)MOS型電界効果トランジスタ54(例えばセンサ16の動作範囲外において導通する)、ツェナーダイオード又はアバランシュダイオード、測定回路に対し高閾値電圧を有するMOS型電界効果トランジスタ、及び(又は)コンダクタ56のような、保護回路44内の1以上の保護要素によって、ソース24に接続されている。第1電極42は、保護要素として用いられる機械的スイッチ58によってソース24に接続してもよい。もちろん前記保護素子50~58は、センサ16のソース24に低

ドレーン・ソース電流のこの変化は、外部から印加される電圧 V_{gs} の調節によって補償される。イオンの活性と発生電圧との関係は既知である。従って、イオン濃度の変化は、電圧 V_{gs} の修正分から計算できる。増幅器22は、ドレーン・ソース電流を常時測定し、この電流を一定に保つように、この電流値の変化について電圧 V_{gs} を修正する。増幅器22の出力電圧は、電圧 V_{gs} の変化に比例する。

本発明の教示に従って、保護回路40が、ソース24と液30との間に結合されており、第1保護回路44を介しソース24に接続された第1電極42と、第2保護回路48を介しソース24に接続された第2電極46とを有し、これらは共に、低電圧に対し高抵抗を示すと共に、高電圧に対し低インピーダンスを示す。

本発明の教示に従って、第1電極42は好ましくは金属例えば血液との適合性の良いステンレス鋼、又はチタンからできている。即ち第1電極42は、センサ16と参照電極32とを接

インピーダンス接続された他の接点例えばドレーン18又はパルク接点36に接続してもよい。

第2電極46は導電性フォーク、ストリップ又はリング、好ましくは、導電材料例えばアルミニウム又はポリシリコン製のリング62(第3図)の形態としてもよく、このリングは、センサ16のゲート領域34の周りに適用され、保護回路48内の1以上の保護素子例えばダイオード64、2個の逆極性の直列ダイオード65、66及び(又は)例えばセンサ16の動作領域外において導通するMOS型電界効果トランジスタ68、ツェナーダイオード又はアバランシュダイオード、又は測定回路10に対する高閾値電圧を有するMOS型電界効果トランジスタにより結合されている。

第2電極46は、図示したように、センサ16のゲート領域34に部分的に近く配置されている。

本発明の教示に従った保護素子の測定は、センサ16の動作領域内に存在し得るいかなる高

流電流も、漏れ電流とインピーダンスとの積に等しい基準電極電位の偏移を生ずるという条件に基づいてなされる。この偏移は、センサ16の受ける電圧に寄与し、従って測定精度に負の効果をもたら、漏れ電流が承認可能な限界を超過し、例えば10 nAより大きくなった場合には、その測定は認容できなくなる。従ってセンサ16の動作領域内において、前記保護素子を通し得る直流電流は、認容可能な限界値よりも低い値とするべきである。

本発明の教示に従って使用するべきダイオード50、51、52、64、65、66又はセンサ16の動作領域外において導通するMOS型電界効果トランジスタ54、68は、損傷を生ずる効果が発現される電圧よりも低い降伏電圧を有しており、測定回路10にこのように接続された第2電極46は、センサ16の製造中又はその使用時に起こり得る静電圧からセンサ16を保護する。

電気外科処置が行なわれているのと同時に測

れる電圧)の周波数に対してインピーダンスが十分に低くなるように、コンデンサ56のキャパシタンスを十分に高くすることがたいせつである。このためには一般に100 nF以上のキャパシタンスとすることが好ましい。

所望ならばコンデンサ56は増幅器22に含めることができる。

機械的なスイッチ58を使用する場合には、操作源から付勢されて操作中付勢状態に保たれるリレースイッチ(図示しない)をこの目的に使用することが好ましい。

一例として、本発明の教示に従う測定装置14において、第1電極42がコンデンサ56に接続され、第2電極46がダイオード64、MOS型電界効果トランジスタ68及び(又は)ダイオード65、66に接続されるように、保護回路40を構成することができる。

第2図に示すように、参照電極32をチップ部分即ち先端部分82に取り付けて、カテーテル80の内部に測定装置14を取付けることがで

き。測定装置14が使用される場合には、測定装置

14の参照電極32、液30、電極46、ダイオード64及び(又は)ダイオード68、センサ16及び増幅器22によって形成された回路を通過して直流の脈流が流れることがあり得る。この電流は、参照電極32の電位に影響すると共に、クーロメトリ効果も生ずるため、測定すべき液30のpHに影響する。この問題は、測定装置14の回路への第2電極46を、2個の逆極性の直列ダイオード65、66に接続することによって克服される。保護回路44の場合も同様である。

更に、保護素子がダイオード64、MOS型電界効果トランジスタ68及び(又は)ダイオード65、66である場合、これらの素子は、第1電極42及び第2電極46と組合せて使用してよく、またイオン感知型FETのチップ上に配設することができる。

コンデンサ56の選択に際しては、スプリング交流電圧(例えば電気外科手術の際に加えら

れる。第1電極42は、先端部分82の少し後方に隔てられた金属製リングとして形成する。このリング状の第1電極42の表面積は約1cm²とし、これによって、カテーテル80をその内部に浸漬させるべき液30(第1図)との低インピーダンス接触を形成する。リング状の第1電極42は、キャパシタンスが100 nFのポリプロピレン製コンデンサ56を介して、イオン感知型FETチップ90(1SFETチップ、第3図)に電気的に接続することができる。センサ16は、リング状の電極42の後方に配置されたカテーテル80のハウジング部分84内に、エポキシ樹脂により収納され取付けられている。

カテーテル80のハウジング部分84内に取付け可能なセンサ16を収納したチップ90は、第3図に平面図により図示されている。チップ90は、チップ90の主要部ないしはバルク93内に拡散形成されたソース91とドレイン92とを含み、ソース・バルク接点要素24、36及びドレイン接点要素18を備えている。

保護電極即ち第2電極46は、アルミリング62によって形成され、このアルミリングは、チップ90のバルク93内に拡散形成された保護回路48に電気的に接続されている。第2電極46/アルミリング62は、チップ90上のゲート領域34の回りに適用されている。

第4図のグラフにおいて、センサ16のバルク36に対する参照電極32の電圧 V_{gs} は横軸に、また電流は縦軸に、それぞれプロットされ、 I_D はダイオード電流を、また I_{DS} はドレイン・ソース電流を、それぞれ表わしている。図の斜線部分は、センサ16の動作域である。またAは、ダイオードの降伏点を、Bはその導通特性をそれぞれ表わしている。

保護要素は前述したように、逆直列ないしは互に逆極性に接続した2個のダイオード(51、52又は65、66)の組合せとしてもよい。これらのダイオードは、第5A図に示すように接続した2個のツェナーダイオード101、102又は第5B図に示すように接続した2個のツェ

ナーダイオード103、104とすることができる。

これらの保護要素を用いた場合、第4図に示したダイオード電流 I_D は、第4図に破線で示した曲線のように変更される。

発明の効果

本発明の教示に従った保護回路40は、生医学又は産業において、例えばセンサ16及び測定装置14が電気外科装置又は心臓のデフibrレーション装置に用いられた場合に生じ得る操作電磁源からの影響ないしは外部作用からの適切な保護を与える。この保護は、センサ16の製造中又は測定装置14の使用中に起こり得る静電圧の発生に対しても向けられる。更に、本発明に従う保護回路40によって供与される保護は、全ての形式のセンサ16のハウジング、例えばカテーテル先端センサ、フローセル及びその他の形式のハウジングにも有効である。

以上に説明し且つ図面に示した測定装置14及びセンサ16のチップ90は、本発明の範囲内で種々変更でき、前述した特定の構成は、単

なる例示であり、本発明を限定するものではない。

本発明により、イオン感知型FETの形態の、化学感知型イオンセンサ、参照電極及び増幅器を含む測定回路を備えた液体中のイオンを選択的に測定する測定装置が提供される。測定回路は、低インピーダンス接点を介し液体に接続された少なくとも1つの電極を含む保護回路に接続されており、この少なくとも1つの電極は、高電圧に対し低インピーダンスを示し低電圧に対し高抵抗を示す保護要素によって、イオン感知型電界効果トランジスタに接続されている。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、液体中のイオンを測定するための本発明の教示に従って形成された保護装置を含む測定装置の概略回路図、

第2図は第1図に略示されたセンサを取付けた測定装置の一実施例を示す斜視図、

第3図は本発明の測定装置に特に使用するようにした保護電極を含むFETチップの平面図、

第4図は、本発明の保護装置にダイオードを使用した場合において、保護ダイオード及びイオン感知型FETセンサに流れる電流を示す電流対電圧線図、

第5A図および第5B図は、本発明の保護装置の一部となり得る逆直列ダイオード即ち互に逆極性の2個のダイオードの直列接続回路の概略回路図である。

主要部分の符号の説明

- 10 … 測定装置
- 12 … 保護装置
- 16 … センサ(イオン感知型電界効果トランジスタ)
- 22 … 増幅器
- 30 … 液体
- 32 … 参照電極
- 42、46 … 電極

特許出願人 コーディス ヨーロッパ エス・ピー
代理人 香 取 孝 雄

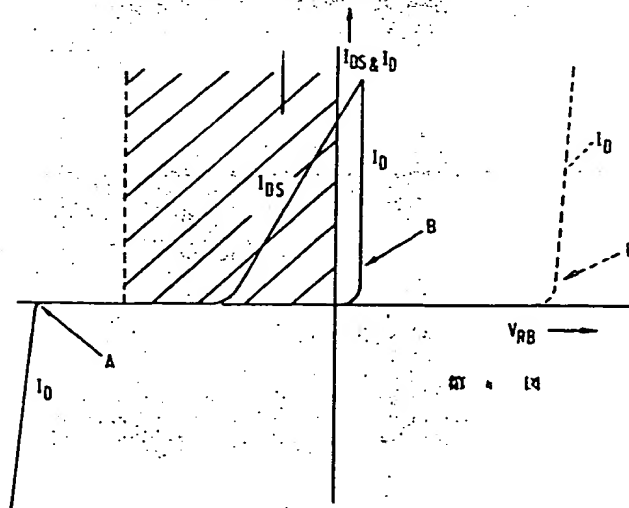
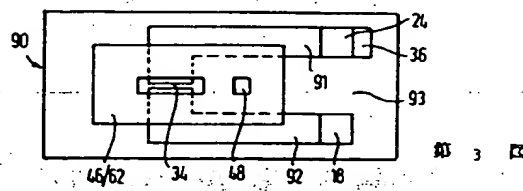
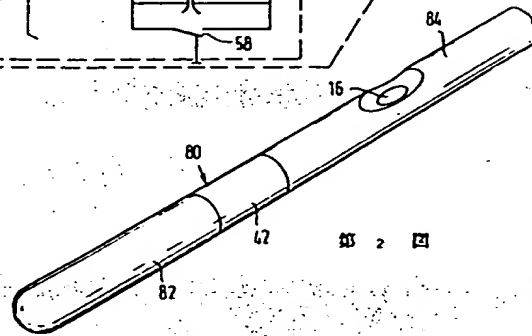
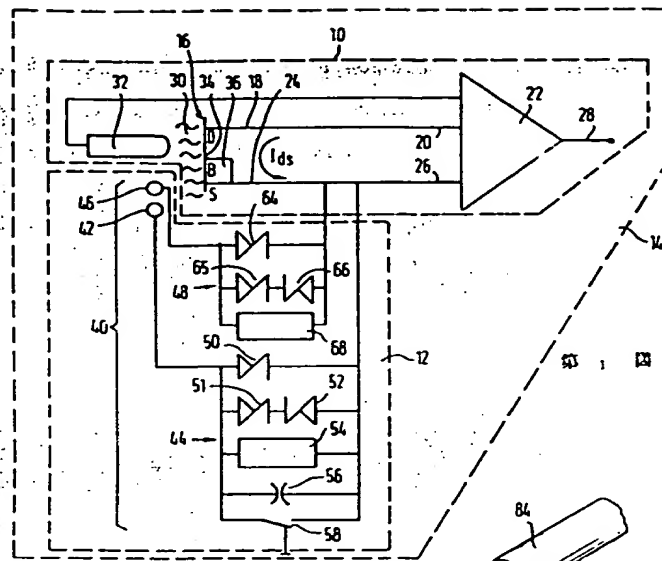


FIG. 5A

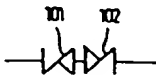


FIG. 5B

